Synthese der Benznorcarencarbonsäure aus Diazoessigaethylester und Naphtalin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

(Mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

von

Stephan Hediger

aus Basel.

Begutachtet von

Herrn Prof. Dr. H. Abeljanz.

ACAD
LIBRARY

Zürich.

1903.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N. Linienstr. 158.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0146

Theoretisches.

Eine Einwirkung von Diazoessigester auf aromatische Kohlenwasserstoffe wurde zuerst von Th. Curtius und E. Buchner beobachtet[1]) und von dem letzteren zum Gegenstand eines eingehenden Studiums gemacht.

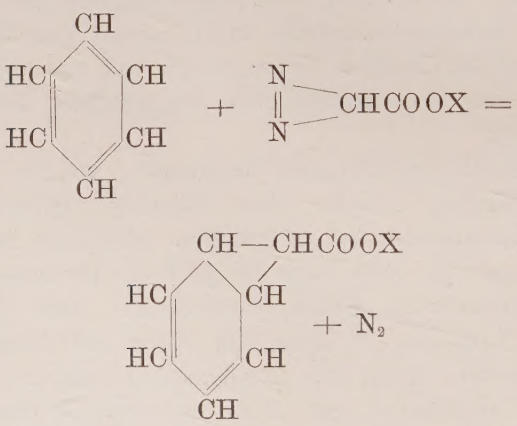
Die Untersuchungen Buchners[2]), welche in der ausführlichen Arbeit über Pseudophenylessigsäure oder Norcaradiëncarbonsäure ihren Abschluss fanden[3]), haben gezeigt, dass beim Eingriff von Diazoessigester auf aromatische Kohlenwasserstoffe unter Lösung einer doppelten Bindung im Kern und Abspaltung elementaren Stickstoffs Condensation beider Componenten stattfindet und Additionsprodukte entstehen, welche das Ausgangsmaterial für eine Reihe neuer Derivate darstellten, die sich — eine Vermutung Buchners bestätigend[4]) — als Abkömmlinge eines combinierten Ringsystems, bestehend aus einem 3-Ring und einem 6-Ring, erwiesen.

Nachdem bereits Benzol, Toluol und Xylol fassbare Condensationsprodukte geliefert hatten[5]), war

[1]) Ber. 18, 2377.
[2]) Ber. 29, 106. 30, 632. 31, 2241. 33, 684. 34, 982.
[3]) Ber. 34, 982.
[4]) Ber. 19, 108.
[5]) Ber. 18, 2377.

zu erwarten, dass auch das Naphtalin unter geeigneten Bedingungen mit der Diazoverbindung in Reaktion treten werde. Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Buchner habe ich es unternommen, diese Reaktion zu versuchen und zum Gegenstand der vorliegenden Arbeit zu machen.

Nach den bis jetzt bekannten Thatsachen insbesondere über den Verlauf der Reaktion zwischen Benzol und Diazoessigester, welche, wie E. Buchner nachgewiesen hat, nach der Gleichung

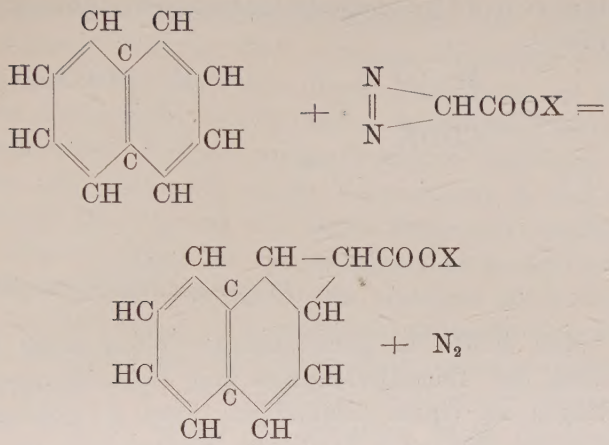


verläuft, war als Endprodukt der Einwirkung von Diazoessigäthylester auf Naphtalin eine Pseudonaphtylessigsäure oder Benznorcarencarbonsäure[1]) bezw. deren Ester vorauszusehen, welcher als Condensationsprodukt zweier 6-Ringe mit einem Trimethylenring aufzufassen war.

Unter der Voraussetzung der Allgemeingültigkeit dieser Gleichung musste sich der Trimethylenkern in folgendem Sinne anlagern

---

[1]) Nomenklatur siehe unten und Ber. 33, 3454.



und das hierbei resultierende Endprodukt

$$C_{10}H_8CHCOOX$$

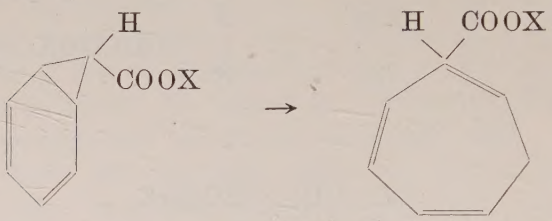
eine ungesättigte Verbindung darstellen, da gemäss der Constitution des Naphtalins und der von Bamberger klargelegten Eingenschaften seiner Kohlenstoffvalenzen[1]) die zweite Doppelbindung des angegriffenen 6-Ringes in eine „aktuelle" verwandelt und für weitere Addition disponibel wird, während zugleich der unbeteiligte Kern vollständig den Charakter eines Benzolringes annimmt.

Ferner berechtigten die Untersuchungen Buchners über den Norcaradiëncarbonsäureester[2]) zu der Annahme, dass auch dem aus Naphtalin und Diazoessigester erhaltenen combinierten Ringsystem wie dem von Benzol abgeleiteten grosse Neigung zu Umlagerungen innewohnen werde.

Durch Erhitzen auf 150° im evacuierten Einschmelzrohr kann bekanntlich der Pseudonaphtyl-

[1]) Bamberger, Ann. 257, 1.
[2]) Ber. 31, 402.

essigester in β-Cycloheptatriëncarbonsäure übergeführt werden[1]):



β-Cycloheptatriëncarbonsäure[2]).

Man hoffte in ganz analoger Weise unter Zerstörung des Trimethylenrings und Neubildung eines 7-Ringes zu einem beständigen, dem β-Cycloheptatriëncarbonsäureester ähnlichen Endprodukt zu gelangen, das sich als Combination eines 7-Ringes mit einem Benzolring ausweisen werde.

Während nun die Erwartungen betreffend die Constitution und die Valenzeigenschaften des als Trimethylenderivat erkannten Reaktionsproduktes im Verlaufe der Untersuchung ihre volle Bestätigung fanden, versagten alle Versuche, welche darauf abzielten, den Benznorcarencarbonsäureester und seine Derivate zu Umlagerungen im genannten Sinne zu veranlassen. Das neue Produkt zeigt nämlich im Gegensatz zu Pseudophenylessigester eine ausserordentliche Beständigkeit. Benznorcarencarbonsäureester erleidet beim Erhitzen im Vacuum, wie durch wiederholte Versuche festgestellt worden, keinerlei Veränderung, wenn man von einer geringen Gelbfärbung absieht, welche sich durch Oxydation des Esters unter dem Einflusse der noch im Rohr vorhandenen Luft erklärt.

[1]) l. c.

[2]) Über die isomeren Cycloheptatriëncarbonsäuren siehe Ber. 31, 2242.

Bei der Wasserdampfdestillation des während 6—8 Stunden bis zu 200° erhitzten Produktes erhält man ein reines Öl, das durch Verseifung in eine Säure übergeführt werden kann, welche sich als mit gewöhnlicher Benznorcarencarbonsäure identisch erweist, wie ausserdem durch Verwandlung in das zugehörige Bromderivat und Amid festgestellt wurde.

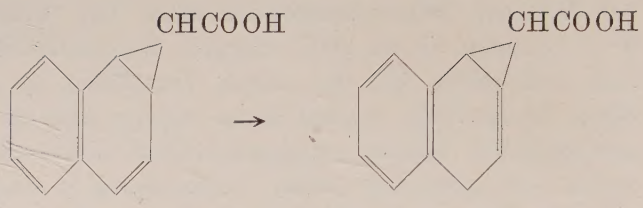
Ferner liefert der Pseudophenylessigester bezw. das Pseudophenylacetamid beim Verseifen mit kochender Natronlauge β-Cycloheptatriëncarbonsäure[1]). Das Verseifungsprodukt des Pseudonaphtylessigesters durch NaOH ist aber die zugehörige Benznorcarencarbonsäure, denn es wurde aus derselben durch Phosphorpentachlorid und Ammoniak dasselbe Amid erhalten, in welches der Ester beim Stehen mit conc. Ammoniak unter Druck übergeht.

Es ergiebt sich daraus für die vorliegende Combination, bestehend aus einem Benzol- mit einem 6- und einem 3-Ring, eine viel geringere Neigung zur Bildung von Isomeren als für den Norcaradiëncarbonsäureester. Insbesondere muss es als fraglich hingestellt werden, ob es überhaupt möglich ist, aus dem Benznorcarenring ein cyklisches Produkt — aus einem Benzol- und einem 7-Ring bestehend — zu erhalten. Es scheint die Gegenwart des inaktiven 6-Ringes die Eigenschaften des Systems im Sinne einer namhaften Erhöhung seiner Stabilität zu beeinflussen.

Ebensowenig gelang es, eine Wanderung der doppelten Bindung in der Benznorcarencarbonsäure im Sinne folgender Formelbilder durch Kochen mit alkoholischem Kali zu bewirken

---

[1]) Ber. 34, 982.



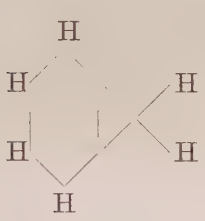
wie doch eine solche in Säuren mit doppelter Kohlenstoffbindung regelmässig in der Richtung gegen das Carboxyl stattzufinden pflegt. Vermutlich verhindert hier die benachbarte Stellung des Trimethylenringes den Bindungswechsel.

Aus alledem ergiebt sich für den Benznorcarencarbonsäureester und seine Derivate eine unerwartete Beständigkeit. Unter den drei Ringen, als deren Combination der Ester gedacht werden muss, ist dem Trimethylenring die grösste Bedeutung beizumessen; er bildet den eigentlichen Kern des Moleküls, der selbst einer so durchgreifenden Oxydation, wie sie sich zu seiner Isolierung als notwendig erwies, standhält. Der ihm zunächst liegende aktiv gewordene 6-Ring ist der Träger der aliphatischen Eigenschaften des Systems und nimmt infolge seiner aktuellen Doppelbindung und gestörten Symmetrie an allen Reaktionen teil, denen gegenüber die potentiellen Valenzen des intakten 6-Ringes auch bei entscheidenden Eingriffen latent bleiben.

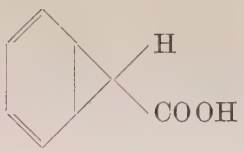
Dass Benznorcarencarbonsäureester thatsächlich als Trimethylenderivat aufzufassen ist, ergiebt sich daraus, dass es gelingt, durch Abbau und Oxydation des ganzen Systems die bekannte, von Buchner beschriebene Trimethylentricarbonsäure[1]) herauszuschälen und zu isolieren.

[1]) Ber. 21, 2641. Ber. 23, 703. Ber. 25, 1147. Ferner: Buchner und Witter, Ann. 284, 220. Ber. 34, 995.

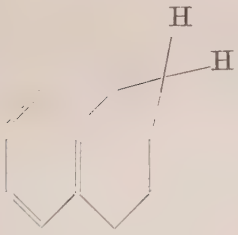
Die Bezeichnung Benznorcarencarbonsäure wurde in Anlehnung an die Nomenklatur von Buchner und Braren[1]) gewählt. Sie rechtfertigt sich durch die Constitution des neuen Derivates und dessen Analogie mit Norcaradiëncarbonsäure und der Stammsubstanz Norcaran, von der sie sich in folgender Weise ableiten lässt:



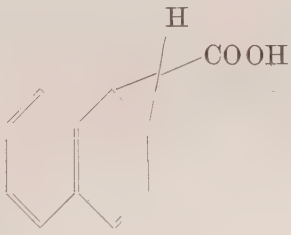
Norcaran: C_7H_{12}.



Norcaradiëncarbonsäure.



Benznorcaran: $C_{11}H_{12}$.



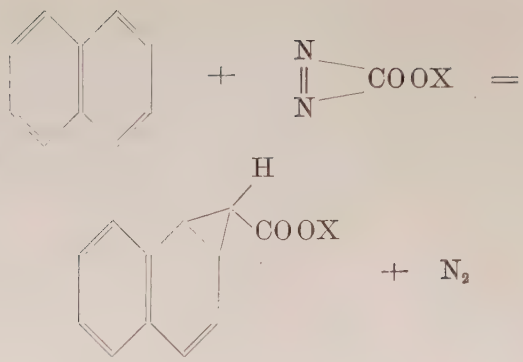
Benznorcarencarbonsäure.

Durch den Abbau[2]) des aus Diazoessigäthylester und Naphtalin erhaltenen Additionsproduktes zu Trimethylentricarbonsäure wurde der Beweis erbracht, dass die Reaktion zwischen den Componenten in dem erwarteten Sinne nach dem bereits aufgestellten Schema verläuft:

---

[1]) Ber. 33, 3454.

[2]) Genauere Angaben über den Abbau S. 14.

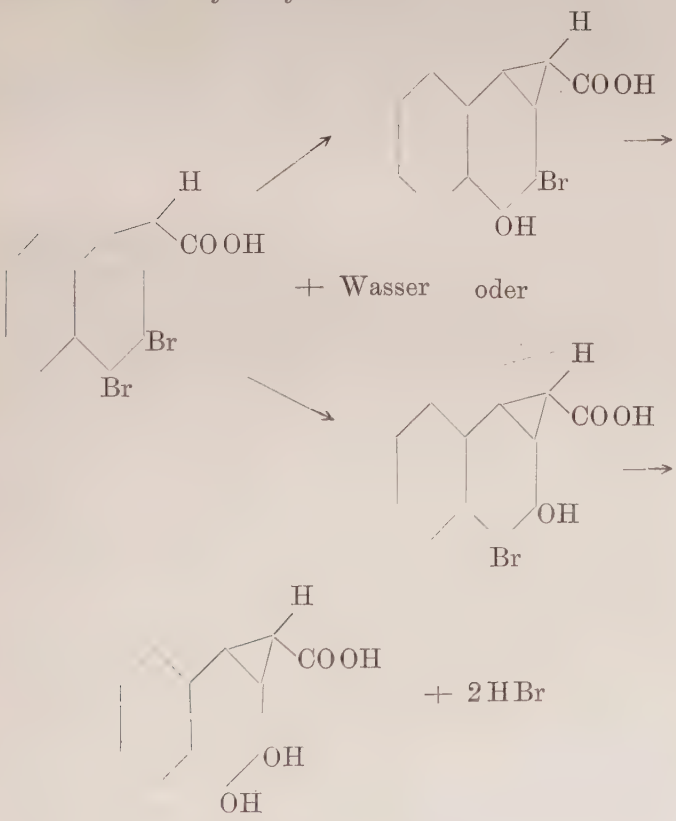


Der auf diese Weise entstehende Benznorcarencarbonsäureester wurde, wie im experimentellen Teile näher beschrieben werden soll, durch Eintropfen der Diazoverbindung in 140 — 145° warmes Naphtalin und Destillation der Reaktionsmasse im Vacuum erhalten. Er stellt ein farb- und geruchloses Öl dar, das bei 11 mm Druck und 165° constant übergeht und selbst unter Anwendung intensivster Kälte (flüssige Luft) nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

Die Verseifung des Esters führt zu der gut krystallisierenden Benznorcarencarbonsäure vom Schmelzpunkt 164,5°. Sowohl Ester wie Säure entfärben sehr energisch alkalische Permanganatlösung und nehmen mit Leichtigkeit je 2 Atome Brom auf. Dibrombenznorcarencarbonsäure stellt sich ihrerseits als gesättigte Verbindung dar, denn sie ist nicht nur gegen alkalische Permanganatlösung, sondern auch gegen überschüssiges Brom beständig; es gelang in der That nicht, mehr als 2 Atome Brom in das Molekül einzuführen trotz Anwendung von Druck und höherer Temperatur. Hierdurch ist erwiesen, dass durch die Aufspaltung des Naphtalinringes bei Anlagerung eines Trimethylenkerns 2 Valenzen dis-

ponibel werden, welche keine anderen sein können, als die der benachbarten Doppelbindung, während die 4 potentiellen Valenzen des unbeteiligten 6-Ringes dem System erhalten bleiben.

Die beiden Bromatome, deren Stellung durch die nach der Theorie Bambergers geforderten und bestätigten Valenzeigenschaften eindeutig bestimmt ist, lassen sich bei der Behandlung mit Wasser nach einander durch Hydroxyl ersetzen:



Das hierbei entstehende Zwischenprodukt, die Oxybrombenznorcarencarbonsäure, kann leicht isoliert

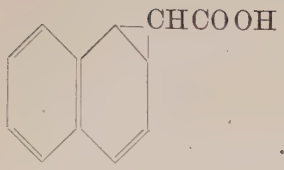
und durch weitere Einwirkung von kochendem Wasser in Dioxysäure übergeführt werden. Die physikalischen Eigenschaften des Zwischenproduktes liegen in der Mitte zwischen denjenigen des Dibromides und der Dioxysäure, z. B. die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und Äther.

Bromwasserstoff scheint sich an Benznorcarencarbonsäure zwar auch anzulagern — wenigstens löst sich die Säure in wenig concentriertem Bromwasserstoffeisessig innerhalb einiger Tage glatt auf — jedenfalls aber gelang es trotz vieler Bemühungen nicht, aus der schmierigen Masse ein krystallisiertes Produkt zu gewinnen. Vielleicht entstehen unter Ringaufspaltung mehrere Isomere nebeneinander.

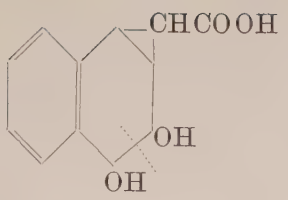
Oxydation der Benznorcarencarbonsäure und Abbau zu Trimethylentricarbonsäure.

Der anfängliche Plan, als Ausgangsmaterial für den Abbau des combinierten Ringsystems Dioxybenznorcarencarbonsäure zu verwenden, musste wegen der geringen Ausbeute, welche durch Austausch des Broms gegen Hydroxyl in wässeriger oder alkalischer Lösung zu erhalten war, aufgegeben werden, was um so eher geschehen konnte, als die direkte Oxydation der Benznorcarencarbonsäure in alkalischer Lösung mit unerwarteter Leichtigkeit zum Ziele führte. Indessen wurde nachgewissen, dass durch Oxydation von Dioxysäure in alkalischer Lösung unter Aufspaltung des Ringsystems dieselbe Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure erhalten wird, welche man durch direkte Oxydation der Benznorcarencarbonsäure ohne vorhergehende Isolation der Dioxysäure bekommt.

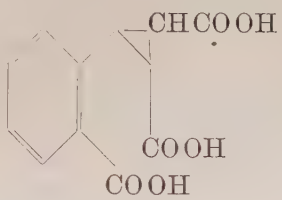
Der Vorgang lässt sich durch folgende Formelskizze erläutern:



Benznorcarencarbons.



Dioxybenznorcarencarbons.



Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure.

Andererseits lässt sich aber auch bei der Oxydation der Benznorcarencarbonsäure mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung Dioxysäure als erste Oxydationsstufe in geringer Menge isolieren und geht dieselbe bei weiterer Oxydation unter Spaltung des Ringes in Tricarbonsäure über.

Um schliesslich den Abbau des nunmehr aufgeschlossenen Systems zu Trimethylentricarbonsäure zu bewerkstelligen, wurde behufs Lockerung des Phenylrestes eine Nitrogruppe eingeführt, diese zur Aminogruppe reduciert und nun mit Kaliumpermanganat in erst alkalischer und dann in saurer Lösung oxydiert. Der als Rest des ursprünglich dreigliedrigen, zertrümmerten Ringsystems hinterbleibende Anteil stellte sich nunmehr als die von Buchner beschriebene[1]) Trans- 1, 2, 3-Trimethylentricarbonsäure heraus.

[1]) Buchner und Witter, Annalen 284, 220.

Experimentelles.

Addition des Diazoessigäthylesters und Naphtalins[1]).

Die Vereinigung dieser beiden Componenten wollte anfänglich nicht recht gelingen. Es wurde eine Reihe von Versuchen angesetzt, um die Condensation in kochenden Ligroinlösungen von verschiedenen Siedepunkten zu erzielen. Reines, getrocknetes Ligroin von Siedepunkten zwischen 90 und 135° kam zur Verwendung; das Kochen mit entsprechenden Mengen Diazoessigester und Naphtalin — letzteres stets in grösserem oder geringerem Überschuss — wurde solange fortgesetzt, bis eine mit Alkohol verdünnte Probe der Reaktionsmasse beim Ansäuern keinen Stickstoff mehr entweichen liess, d. h. bis sämtliche Diazoverbindung aufgebraucht war, worauf durch Auskrystallisieren des Naphtalins, Absaugen und Fraktionieren des Filtrates die Trennung bewerkstelligt wurde. Allein die Ausbeuten an Benznorcarencarbonsäureester waren stets so geringe und hingen

[1]) Der zu dieser Addition verwendete Diazoessigester wurde aus Monchloressigsäure und Ammoniak nach dem Verfahren von Hantsch (Ber. 33, 70) dargestellt. Das salzsaure Glykokoll wurde im HCl-Strom esterificiert und durch Diazotieren des salzsauren Esters, Ausäthern, Trocknen und Destillieren im Vacuum auf 1 kg Monchloressigsäure von C. A. F. Kahlbaum etwa 300 g reinen Diazoessigesters erhalten.

ausserdem trotz aller Vorsicht von unbekannten Zufälligkeiten ab, dass in der Folge von dieser Methode Abstand genommen werden musste.

Eine Beobachtung Buchners und Curtius', wonach der Erfolg der Synthese wesentlich von der Massenwirkung des Kohlenwasserstoffes abhängig ist[1]), veranlasste dann die Addition durch Zutropfen der Diazoverbindung in heisses Naphtalin vorzunehmen. Da nämlich beim Eintropfen der Flüssigkeit in das Naphtalin jeder Tropfen des Esters der Massenwirkung des grossen Überschusses an Kohlenwasserstoff unterliegt, so schien auf diese Weise die Bedingung zu einem günstigen Ergebnis am besten realisiert. Das Verfahren lieferte denn auch in viel kürzerer Zeit verhältnismässig gute Ausbeute und machte sich die Bildung von Azinbernsteinsäureester — dem Produkte, welches der Diazoessigester für sich erhitzt bei höheren Temperaturen giebt[2]) — in nur geringem Masse bemerkbar. Die Reinheit des Naphtalins ist von entscheidendem Einfluss auf die Ausbeute an Benznorcarencarbonsäureester. Der Kohlenwasserstoff muss vor der Verwendung einer peinlichen Reinigung unterzogen werden und eignet sich hierfür am besten eine, wenn nötig wiederholte Destillation über Natrium, welches die schädlichsten Verunreinigungen — Wasser und Säure — zurückhält. Je 60 g Naphtalin wurden so bei gewöhnlicher Temperatur aus einer geräumigen Retorte direkt in die zur Addition verwendeten gereinigten Rundkölbchen destilliert und drei Portionen im gemeinsamen Ölbade auf 140—145° erwärmt. Darauf wurden je 20 g Diazoverbindung in minimalen Mengen durch die wegen der hohen Temperatur not-

[1]) Ber. 18, 2377.
[2]) Ber. 18, 1302.

wendigen Kühler innerhalb 8—10 Stunden zutropfen gelassen.

Der Stickstoff entweicht in einem regelmässigen Strome und das Ende der Reaktion wird leicht daran erkannt, dass keine Gasblasen mehr in der Flüssigkeit aufsteigen. Die drei Portionen werden dann in einem starkwandigen Fraktionierkolben vereinigt und an der Vacuumpumpe der fraktionierten Destillation im Kohlensäurestrome unterworfen.

Die erste Fraktion zwischen 90°—140° enthält die Hauptmenge des überschüssigen Naphtalins. Ist das Thermometer bis 140° gestiegen, so lässt man die Temperatur einige Male zurückgehen, bis das Quecksilber bei erneutem Erhitzen rasch auf 145°—150° steigt. Die Vorlage wird nun gewechselt und die Fraktion 150°—200° gesondert aufgefangen; sie enthält beinahe das gesamte Additionsprodukt, ist indessen noch mit Naphtalin verunreinigt und von höher übergehenden Anteilen gelb gefärbt. Eine einmalige Wiederholung der Fraktionnierung dieses Produktes liefert etwa 30—35 g rohen Esters, der ohne weiteres zur Verseifung verwendet werden kann.

Um hingegen analysenreines Material zu erhalten, ist eine gründliche Trennung notwendig, die wegen der Zähigkeit der Substanz und ihrer bei hoher Temperatur nicht geringen Oxydationsfähigkeit mit grossen Verlusten verknüpft ist.

Der reine Benznorcarencarbonsäureäthylester färbt sich — selbst im Vacuum aufbewahrt — nach und nach gelb. Analyse und Molekulargewicht lassen indessen im Vergleich zu frisch bereitetem Ester keine nachweisbare Veränderung erkennen. Die typische Farbenreaktion des Norcaradiëncarbonsäureesters mit conc. Schwefelsäure versagt beim Pseudonaphtylessigester völlig.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1806 g Subst. gab. 0,4990 g CO_2 u. 0,1076 g H_2O
II. 0,1717 g - - 0,4935 g CO_2 - 0,1010 g H_2O
III. 0,1401 g - - 0,4023 g CO_2 - 0,0832 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$		Gefunden	
	I.	II.	III.
C = 78,47%	75,35%[1])	78,39%	78,31%
H = 6,59 -	6,67 -	6,59 -	6,65 -
O = 14,94 -			
100,00%			

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberg lieferte die folgenden Werte:

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2 = 214$

I. In Benzol.

Angew. Subst.	Angew. Lösungsmenge	Siedep.-Erhöhung	Gefund. Molekulargew.
0,8960	20,874	0,55°	208
0,8681	15,692	0,71°	208

II. In Äthyläther.

Angew. Subst.	Angew. Lösungsmenge	Siedep.-Erhöhung	Gefund. Molekulargew.
0,5995	12,9205	0,51°	192
0,9940	11,946	0,83°	211

Dibrombenznorcarencarbonsäureester. $C_{14}H_{14}O_2Br_2$.

2 g reinen Esters werden in der 4fachen Menge Chloroform gelöst und mit dem molekularen Gewicht Brom (1,7 g) versetzt, wobei man das Hallogen zweck-

[1]) Bei der Übereinstimmung der übrigen Werte muss ein grober Analysenfehler angenommen werden.

mässig ebenfalls mit der etwa doppelten Menge Chloroform verdünnt. Es tritt sofort Entfärbung und starke Erwärmung ein. Nachdem alles Brom eingetragen worden, lässt man mehrere Tage im Vacuum stehen. Es hinterbleibt eine gelbe Kruste, die auf den Thonteller gepresst und mit möglichst wenig Chloroform solange gewaschen wird, bis die Krystalle annähernd farblos erscheinen. Sie werden alsdann in Chloroform gelöst und gelangen beim Verdunsten desselben im Vacuumexsiccator in kleinen gut ausgebildeten Nadeln zur Abscheidung. Die trockene Substanz schmilzt bei 95°—96° und zersetzt sich erst bei höherer Temperatur unter starker Braunfärbung. Ausbeute etwa 0,7 g. Die Brombestimmung im Einschmelzrohr und die Analyse führte zu den von der Theorie erforderten Zahlen:

I. 0,1997 g Subst. gab. 0,2023 g AgBr
II. 0,2025 g - - 0,2040 g AgBr
III. 0,1545 g - - 0,2541 g CO_2 u. 0,0530 g H_2O
IV. 0,1475 g - - 0,2440 g CO_2 u. 0,0476 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2Br_2$:

C = 44,92%
H = 3,77 -
O = 8,56 -
Br = 42,75 -
100,00%

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.
C:			44,86%	45,05%
H:			3,85 -	3,62 -
Br:	43,11%	42,85%		

Verseifung des Benznorcarencarbonsäureesters.

Es wird eine Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm 90—95%-igem Alkohol angesetzt und nach dem Erkalten derselben portionenweise mit 30 g rohem Benznorcarencarbonsäureester versetzt. Eine schwache Gelbfärbung ist dabei trotz vorsichtiger Behandlung kaum zu vermeiden. Man schüttelt öfters kräftig um und lässt dann die Reaktionsmasse unter Verschluss ruhig stehen. Die Mischung erstarrt sehr bald unter Ausscheidung des Natriumsalzes der Säure; da dasselbe jedoch wegen der Beimengung von Naphtalin nicht in reinem Zustand abgeschieden werden kann und überdies, wie der Versuch lehrte, ein Umkrystallisieren nicht ausführbar ist, so wurde von vornherein auf die Isolierung der Natriumverbindung verzichtet, sogleich 1—1½ Volumen Wasser zugegossen und der Alkohol auf dem Wasserbade möglichst vertrieben. Zu dessen vollständiger Entfernung kann die gesamte Flüssigkeitsmenge noch in einer Schale aufgekocht werden. Nach dem Erkalten scheidet sich das Naphtalin in glänzenden Schuppen aus der etwas gelben Lösung aus und wird durch Filtration abgeschieden, nachdem der Überschuss des Alkalis durch Zusatz einer entsprechenden Menge Salzsäure abgestumpft worden. Das Filtrat wird auf etwa ¾ Liter verdünnt und langsam unter stetem Umrühren in möglichst kalte, etwa 20%-ige Salzsäure eingetragen.

Die Benznorcarencarbonsäure $C_{11}H_9COOH$

scheidet sich bei dieser Operation in grossen Flocken aus, die bald zu einer gelblichen Masse erstarren, welche sich am Boden des Gefässes ansammelt und nach einiger Zeit abgesaugt wird. Die Säure wird in

kochender concentrierter Essigsäure gelöst und mit so viel siedendem Wasser versetzt, bis sie wieder sich abzuscheiden anfängt. Beim Erkalten krystallisiert meist schon ein annähernd reines Produkt vom Schmelzpunkt 163° aus, das nach einmaligem Umkrystallisieren bei der richtigen Temperatur 164,5° schmilzt.

Die Benznorcarencarbonsäure ist in Wasser vollständig unlöslich, wenig löslich in Äther, dagegen leicht in Alkohol und Benzol. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 20 g auf 30 g Ester (= 80% der Theorie).

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

I. 0,2280 g Subst. gaben 0,6461 g CO_2 u. 0,1118 g H_2O
II. 0,1692 g - - 0,4789 g CO_2 u. 0,0818 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 77,39%	77,28%	77,20%
H = 5,42 -	5,49 -	5,41 -
O = 17,19 -		
100,00%		

Benznorcarencarbonsäureamid. $C_{11}H_9CONH_2$.

2 g Benznorcarencarbonsäureäthylester werden mit 20 ccm bei 0° gesättigtem Ammoniak übergossen, unter luftdichtem Verschluss durch häufiges Schütteln zur Emulsion gebracht und einige Wochen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Öffnen der Flasche und Reinigen des auskrystallisierten Produktes konnte 0,4 g Amid gewonnen werden. Eine bedeutend bessere Ausbeute lässt sich allerdings erzielen, wenn man die unter obigen Bedingungen an-

gesetzte Probe mehrere Monate sich selbst überlässt oder mit der Schüttelmaschine behandelt.

Bequemer erhält man das Amid durch Überführen der Säure in das Chlorid und Versetzen des letzteren mit Ammoniak:

2 g Benznorcarencarbonsäure werden mit 2,24 g Phosphorpentachlorid versetzt und das Gemisch nach der Verflüssigung, die man eventuell auf dem Wasserbade einleitet, mittelst Pipette in 15 ccm bei 0° gesättigtes Ammoniak eingetragen. Das Amid fällt sofort aus und wird nach dem Absaugen und Waschen aus Alkohol umkrystallisiert. Es werden auf diese Weise 0,9 g reines Amid vom Schmelzpunkt 215° gewonnen = 45% der Theorie.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0,1857 g Subst. gab. 0,5294 g CO_2 u. 0,1006 g H_2O
II. 0,1654 g - - 0,4713 g CO_2 - 0,0900 g H_2O
III. 0,2083 g - - 13,0 ccm Stickst. bei 14° und 768,5 B
IV. 0,2103 g - - 13,6 ccm Stickst. bei 16,5° und 756,0 B

Berechnet für $C_{12}H_{11}ON$

C = 77,79%
H = 5,99 -
O = 8,64 -
N = 7,58 -
100,00%

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.
C =	77,76%	77,72%		
H =	6,06 -	6,10 -		
N =			7,43%	7,51%

Silbersalz.

5 g Benznorcarencarbonsäure werden in wenig verdünntem Ammoniak gelöst und bis zur neutralen Reaktion im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Man prüft von Zeit zu Zeit mit Lackmus und versetzt nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks mit Silbernitrat. Die Silberverbindung fällt als weisser vollständig lichtbeständiger Niederschlag aus und wird nach dem Absaugen u. s. w., im Vacuumexsiccator getrocket. Die Silberbestimmung im Porzellantiegel führte zu folgenden Zahlen:

0,1858 g Subst. gaben 0,0684 g Ag
0,1852 g - - 0,0681 g -

Berechnet für $C_{12}H_9O_2Ag$:	Gefunden:	
Ag = 36,83%	36,81%	36,77%

Dibrombenznorcarencarbonsäure. $C_{12}H_{10}O_2Br_6$.

Zur Darstellung dieses Derivates arbeitet man am besten in Eisessiglösung und verdünnt auch das anzulagernde Brom mit der etwa 4fachen Menge Eisessig. Das Zutropfen der Bromlösung muss sehr langsam und unter Kühlung geschehen; selbst dann ist es unvermeidlich, dass etwas Bromwasserstoff entweicht.

5 g Benznorcarencarbonsäure werden in möglichst wenig Eisessig gelöst und nach und nach mit der molekularen Menge Brom (4,3 g) in Eisessiglösung versetzt. Die Farbe verschwindet anfangs momentan, gegen Ende der Reaktion etwas langsamer. Da sich die Masse ziemlich stark erwärmt, thut man gut zu kühlen und einen Teil des Eisessigs unter Umrühren

ausfrieren zu lassen. Nachdem etwa $^2/_3$ der nötigen Menge Brom in die Reaktion eingeführt worden sind, fängt das Additionsprodukt an auszufallen und die Flüssigkeit in einen Brei zu verwandeln. Nach Beendigung der Operation kann das Dibromid durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas Essig rein weiss erhalten werden. Die über Ätznatron im Vacuum eingedampfte Mutterlauge ist nicht imstande die Ausbeute, welche etwa 7 g = 75% der Theorie beträgt, wesentlich zu verbessern, da sie stark von Nebenprodukten — wahrscheinlich Substitutionsprodukten — verunreinigt ist. Das Dibromid wird einmal aus wasserfreiem Eisessig umkrystallisiert und im Vacuumexsiccator bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches über Natronstücken aufbewahrt.

Die reine Dibrombenznorcarencarbonsäure schmilzt unter völliger Zersetzung bei 168°, sie besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisierungsvermögen und schiesst aus Eisessig und namentlich aus Äther in prächtigen Säulen an.

Die Brombestimmung im Einschmelzrohr und die Analyse bestätigten die erwartete Zusammensetzung.

I. 0,1579 g Subst. gab. 0,1725 g AgBr
II. 0,1477 g - - 0,1672 g AgBr
III. 0,2576 g - - 0,3919 g CO_2 u. 0,0722 g H_2O
IV. 0,1843 g - - 0,2814 g CO_2 u. 0,0442 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2Br_2$:

C = 41,38%
H = 3,47 -
O = 8,93 -
Br = 46,22 -
100,00%

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.
C =			41,50%	41,64%
H =			3,14 -	2,69 -
Br =	46,40%	46,02%		

Verhalten der Dibrombenznorcarencarbonsäure gegen Wasser.

(Austausch des Broms gegen Hydroxyl.)

Dieser Austausch bereitete unerwartete Schwierigkeiten. Es wurde zunächst ein Verfahren versucht, das Aschan[1]) in einem ähnlichen Falle mit Erfolg anwendet und welches darin besteht, die Bromsäure mit der berechneten Menge Natriumcarbonat in das Natriumsalz überzuführen und nach dem Entweichen der Kohlensäure zu kochen. Nun konnte aber Dibrombenznorcarencarbonsäure nnter Anwendung von $^1/_2$ Molekül Soda in der Kälte nicht in Lösung gebracht werden, weil schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Umsatz zwischen Brom und Hydroxyl stattfindet und der entstehende Bromwasserstoff das noch nicht verbrauchte Natriumcarbonat der Reaktion entzieht. Wurde behufs vollständiger Lösung der Säure schon jetzt mit dem Erwärmen begonnen oder eine grössere Menge Soda in die Reaktion eingeführt, so machte sich alsbald eine Gelbfärbung bemerkbar, die nach und nach intensiver auftrat und später beim Kochen in Form eines rötlichen Harzes an der Oberfläche der Flüssigkeit zur Abscheidung gelangte. Im Filtrat konnte allerdings durch Eindampfen und Ausäthern eine geringe Menge von Dioxybenznorcarencarbonsäure isoliert werden, hingegen wurde wegen der allzu schlechten Ausbeute (aus 29 g Dibromid wurden 2,5 g Dioxysäure erhalten) von dem Verfahren Abstand

[1]) Annalen 271, 280.

genommen. Durch Schütteln des fein verteilten Dibromids mit frisch gefälltem Silberoxyd konnte zwar das Brom glatt abgespalten werden, jedoch musste das Filtrat zur Verhütung von Gelbfärbung mit grosser Vorsicht unter Vermeidung von Erwärmung behandelt werden und verlohnte die nicht viel bessere Ausbeute auch dieses Verfahren keineswegs.

Schliesslich zeigte es sich, dass die Dissociation des reinen Wassers zur Einführung des Hydroxyls vollständig ausreicht und bei richtiger Operation die Bildung lästiger Nebenprodukte fast gänzlich vermieden wird. Aber auch jetzt liess die Ausbeute zu wünschen übrig, dagegen konnte nun aus der wässerigen Lösung ein Zwischenprodukt isoliert werden, das sich als eine

Oxybrombenznorcarencarbonsäure

zu erkennen gab.

20 g fein pulverisierte Dibrombenznorcarencarbonsäure werden in kleinen Portionen in 500 ccm kochendes Wasser eingetragen und durch kräftiges Schütteln die Bildung von Klümpchen, welche immer die Tendenz haben, zu verharzen, vermieden. Das Dibromid geht sofort klar in Lösung, die bei Anwendung von zu wenig Wasser sich gelblich färbt. Wenn man gleich nach beendigtem Eintragen der Substanz vom Feuer hebt, so scheidet sich beim Erkalten an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Kruste schöner Nadeln ab. Die kalte Lösung ist von nicht ganz zersetztem Bromprodukt etwas trübe, enthält aber sämtliche Dioxysäure. Sie wird filtriert und die hinterbliebenen Nadeln nach dem Trocknen aus Äther umkrystallisiert. Es wurden auf diese Weise 7,2 g des Produktes erhalten, das in reinem Zustand den Schmelzpunkt 170° aufweist und bei der Brombe-

stimmung und Analyse folgende mit den Erwartungen übereinstimmende Zahlen ergab:

I. 0,2261 g Subst. gab. 0,1521 g AgBr
II. 0,2031 g - - 0,1362 g AgBr
III. 0,1735 g - - 0,3209 g CO_2 u. 0,0626 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3Br$		Gefunden I.	II.	III.
C =	50,88 %			50,44 %
H =	3,92 -			4,04 -
O =	16,96 -			
Br =	28,24 -	28,63 %	28,53 %	
	100,00 %			

Dioxybenznorcarencarbonsäure. $C_{11}H_9(OH)_2COOH$.

Das Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingeengt und mehrmals ausgeäthert. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Abdunsten des Äthers 3,6 g Dioxybenznorcarencarbonsäure, welche sich erst aus der conc. Lösung in äusserst feinen zu Flocken vereinigten Drusen abscheidet. Sie wird abfiltriert und solange mit Äther gewaschen — eventuell nochmals mit demselben aufgekocht — bis sie beim Aufpressen auf den Thonteller rein weiss bleibt.

Im Vacuum getrocknet zeigt sie den Schmelzpunkt 203 –204° (es wurde beim Schmelzen geringe Zersetzung constatiert).

Die Dioxysäure ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus in halbkugeligen Drusen. Einmal aus Äther zur Abscheidung gebracht, wird sie von demselben selbst nach stundenlangem Kochen am Rückflusskühler nur in minimalen Mengen wieder aufgenommen. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Farbenreaktion.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1070 g Subst. gaben 0,2557 g CO_2 und 0,0520 g H_2O
0,2128 g - - 0,5094 g CO_2 und 0,1057 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$:	Gefunden:	
C = 65,43 %	65,17 %	65,28 %
H = 5,49 -	5,49 -	5,57 -
O = 29,08 -		

Diacetylderivat. $C_{11}H_9(OC_2H_3O)_2COOH$.

Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrit und Natriumacetat konnten in die Dioxysäure 2 Acetylgruppen eingeführt werden.

2 g Dioxybenznorcarencarbonsäure wurden mit 10 g wasserfreiem, pulverisiertem Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrit 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und die Masse in Wasser gegossen. Nach einiger Zeit schossen in der Flüssigkeit lange graue Nadeln an, die abfiltriert und aus 50%-igem Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute 0,4 g. Das Produkt zeigte den unscharfen Schmelzpunkt 215°—217°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1762 g Subst. gaben 0,4071 g CO_2 und 0,0847 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_6$:	Gefunden:
C = 63,14 %	63,01 %
H = 5,30 -	5,39 -
O = 31,56 -	
100,00 %	

Durch Verseifen mit kochender Natronlauge, Ansäuern und Ausäthern konnte die Dioxybenznorcarencarbonsäure mit Leichtigkeit quantitativ wiedergewonnen werden.

Oxydation der Benznorcarencarbonsäure zu Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure. $C_9H_7(COOH)_3$.

Die Oxydation der Benznorcarencarbonsäure führt nur dann zu einem als Dioxybenznorcarencarbonsäure fassbaren Zwischenprodukte, wenn bei einer Temperatur von höchstens 0° operiert wird. Steigt die Temperatur nur wenige Grade über Null, oder wird die Permanganatlösung zu rasch zufliessen gelassen, so entsteht, wie durch wiederholte Versuche festgestellt worden ist, sogleich Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure — das Endprodukt der Oxydation in alkalischer Lösung.

So wurden aus 2 g Benznorcarencarbonsäure, welche bei einer Temperatur zwischen 0° und 5° mit 32,5 ccm $3^1/_2$-prozentiger Permanganatlösung (= 1,1 g $KMnO_4 = O_1$) oxydiert worden waren, durch Ansäuern der vom Braunstein abfiltrierten Lösung 0,2 g unveränderte Benznorcarencarbonsäure und durch Ausäthern des Filtrates dieser 0,1 g Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure erhalten.

Eine Probe von 10 g unterhalb 0° mit 162 ccm Permanganatlösung ($3^1/_2$-prozentige Lösung = 5,7 g $KMnO_4 = O_1$) oxydierter Benznorcarencarbonsäure ergab folgendes Resultat:

3,2 g unveränderte Benznorcarencarbonsäure
0,4 g Dioxybenznorcarencarbonsäure
2,1 g Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure.

Alle diese Versuche, welche bezweckten, womöglich von der Benznorcarencarbonsäure durch Einführung von ein O (= OH_2) in Form von Permanganatsauerstoff zu der schwer zugänglichen Dioxysäure zu gelangen, zeigten ausser der neuen Schwierigkeit, diese in annehmbarer Ausbeute zu isolieren, dass die

Aufspaltung des Ringsystems bei der vollständigen Durchführung der Oxydation so glatt von statten geht, dass sofort auf die weitere Darstellung von Dioxybenznorcarencarbonsäure verzichtet und der Abbau des Ringes auf dem angedeuteten Wege in Angriff genommen wurde.

Der Versuch zeigte, dass zur vollständigen Oxydation der Benznorcarencarbonsäure Kühlung und sonstige Vorsicht keinerlei Einfluss auf den Gang der Operation und deren Erfolg ausübten, so dass in einem Tage 25—30 g Ausgangsmaterial in Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure übergeführt werden konnten.

20 g Benznorcarencarbonsäure wurden in wenig zur Lösung hinreichender Menge Sodalösung eingetragen und nach dem Entweichen der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur $3^1/_2$-prozentige Permanganatlösung aus einem Scheidetrichter in dünnem Strahle zufliessen gelassen, während die Turbine mittelst Rührer für beständiges Umrühren der Flüssigkeit sorgte.

Es wurden an $3^1/_2$-prozentiger Permanganatlösung verbraucht:

bei gewöhnlicher Temperatur 1020 ccm
auf dem Wasserbade 1320 -
zusammen 2340 ccm = 82 g $KMnO_4$.

Als bei halbstündigem weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade die Farbe stehen blieb, wurde mit wenig Alkohol entfärbt und vom Braunstein abfiltriert. Nach dem Neutralisieren und Einengen des Filtrates wurde mit Schwefelsäure angesäuert. Die Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure scheidete sich schon in der Hitze in körnigen Krystallen aus. Nach dem Erkalten wurden 12 g Oxydationsprodukt (= 45 %

der Theorie) abfiltriert und aus 50%-igem Alkohol umkrystallisiert.

Die Säure krystallisierte in harten Kryställchen, die in Wasser schwer löslich sind, bei 265° anfangen weich zu werden und sich bei 276° zersetzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2028 g Subst. gaben 0,4269 g CO_2 und 0,0732 g H_2O
0,2152 g - - 0,4537 g CO_2 und 0,0797 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_6$:		Gefunden:	
C =	57,58 %	57,41 %	57,50 %
H =	4,03 -	4,04 -	4,15 -
O =	38,39 -		
	100,00 %		

Der Trimethylester der Säure konnte leider nicht in krystallisierter Form erhalten werden. Das Silbersalz dagegen wurde aus der neutralen ammoniakalischen Lösung der Säure mittelst Silbernitrat gewonnen. Es wird am Licht rasch gelblich. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung mit folgenden Zahlen:

0,1992 g Subst. gaben 0,1129 g Ag
0,2042 g - - 0,1156 g Ag

Berechnet für $C_{12}H_7O_6Ag_3$:		Gefunden:	
Ag =	56,72 %	56,67 %	56,61 %

Abbau der Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure zu Trimethylentricarbonsäure vom Sp. 220°.

1. Nitrierung der Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure.

Eine abgewogene Menge fein pulverisierter Säure wird in die 16—20fache Menge rauchender Salpetersäure eingetragen und, da die Reaktionswärme zur

Lösung der Substanz nicht ausreicht, auf dem Wasserbade unter Umrühren solange erwärmt, bis reichliche Dämpfe entweichen. Die Masse wird hierauf auf zerstossenes Eis gegossen und nach dem Zergehen desselben abfiltriert. Man erhält etwas mehr vom Gewicht des angewandten Ausgangsmaterials fast farbloser Nitrosäure, welche aus 50%-igem Alkohol umkrystallisiert wird. Sie wird daraus als etwas grünliche Krystallmasse wiedergewonnen. Die Nitrocarboxyphenyltrimethylendicarbonsäure bräunt sich bei etwa 285° und zersetzt sich oberhalb 290° unter Abgabe braunroter Dämpfe.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

I. 0,2624 g Subst. gab. 11,2 ccm N bei 24,5° u. 768,5 B
II. 0,1852 g - - 0,3305 g CO_2 u. 0,0530 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_9O_8N$:		Gefunden I.	II.
C =	48,80 %		48,67 %
H =	3,07 -		3,21 -
O =	43,37 -		
N =	4,76 -	4,81 %	
	100,00 %		

2. **Reduktion der Mononitrocarboxyphenyltrimethylendicarbonsäure zur Aminosäure.** $C_9H_6NH_2(COOH)_3$.

8 g Nitrosäure wurden in überschüssigem Ammoniak gelöst und portionenweise in eine Lösung von 44,8 g (molekulare Menge) Ferrosulfat gegossen, in welcher vorher das Gesamteisen mittelst Ammoniak als Hydrat abgeschieden worden war. Die grüne Farbe des Eisenhydroxyds geht bald in eine schmutzige,

schwarze und nach einigem Stehen in die charakteristisch rote des Ferrihydroxyds über. Schon jetzt versagt die Probe auf noch vorhandenes Ferroeisen; man setzt noch einige Gramm Ferrosulfat bezw. Hydrat zu, indem man für überschüssiges Ammoniak Sorge trägt. Der Eisenniederschlag wird nach längerem Stehen und schliesslichem gelinden Erwärmen abfiltriert und das Filtrat, welches die Aminosäure als Ammoniumsalz enthält, auf ein kleines Volumen eingeengt. Die concentrierte Lösung wird nun mit einem Überschuss von Kupferacetat versetzt, worauf das Kupfersalz der Aminosäure als prächtig grüner, amorpher Niederschlag ausfällt. Ein Umkrystallisieren ist wegen seiner Unlöslichkeit nicht angängig. Nach der Reinigung des Kupfersalzes durch Filtrieren und Auswaschen wird dasselbe in einer Schale mit heissem Wasser angerührt, in einen geräumigen Stehkolben gespült und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach beendigter Fällung des Kupfers wird das Sulfid einmal gründlich aufgekocht und abfiltriert (eventuell unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure). Aus dem Filtrat, das zur Trockene gedampft wird, scheidet sich die Aminosäure in Form einer aschgrauen Masse aus, die aus lauter feinen verfilzten Nadeln besteht und aus kochendem Wasser umkrystallisiert wird. Die Aminosäure zersetzt sich stürmisch bei 259 bis 260°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1983 g Subst. gab. 9,1 ccm Stickstoff bei 19° bis 761 B

II. 0,1945 g Subst. gab. 0,3857 g CO_2 u. 0,0711 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_6N$:		Gefunden I.	II.
C =	54,32 %		54,08 %
H =	4,18 -		4,09 -
O =	36,21 -		
N =	5,29 -	5,28 %	
	100,00 %.		

3. Oxydation der Aminosäure zur Trans- 1, 2, 3-Trimethylentricarbonsäure. $C_6H_6O_6$.

Die Oxydation der Aminosäure in alkalischer Lösung bis zum Stehenbleiben der Permanganatfarbe auf dem kochenden Wasserbade führte zu einem nicht näher untersuchten, stark gelbrot gefärbten Produkt, das einen Schmelzpunkt über 300° besitzt und in welchem noch Stickstoff nachgewiesen werden konnte.

Die grosse Beständigkeit des Trimethylenringes gegen Permanganat[1]) berechtigte aber zu der Hoffnung, dass, falls derselbe überhaupt frei isoliert werden könne, die Oxydation bei einiger Vorsicht in saurer Lösung gewagt werden dürfe.

2 g Aminosäure wurden zunächst in sodaalkal. Lösung unter allmählicher Steigerung der Temperatur so lange oxydiert, bis die violette Farbe des Permanganats nicht mehr zum Verschwinden zu bringen war. Es waren dazu 180 ccm $3^1/_2$ %-iger Lösung nötig. Nun wurde erkalten gelassen, mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und die Sauerstoffzufuhr wieder unter Steigerung der Temperatur fortgesetzt, bis auf dem kochenden Wasserbade weder auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure noch auf Zusatz von Permanganatlösung eine weitere Änderung zu

[1]) Vergleiche Buchner, Annalen 184, 199.

beobachten war. Es waren, bis dieser Punkt erreicht wurde, noch etwa 420 ccm $3^1/_2$-prozentiges $KMnO_4$, zusammen 600 ccm = 21 g $KMnO_4$ erforderlich.

Die vom Mangansuperoxyd abfiltrierte Lösung wurde auf ein sehr kleines Volumen eingeengt, mit Schwefelsäure versetzt und mehrmals mit viel Äther ausgeschüttelt.

Aus der über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung konnte nun durch Abdunsten des Äthers ein Produkt isoliert werden, das die charakteristischen Eigenschaften[1]) der Trans- 1, 2, 3-Trimethylentricarbonsäure aufwies, erst aus der concentrierten ätherischen Lösung in harten Krusten auskrystallisierte, die unter dem Mikroskop deutliche Drusen erkennen liessen, und nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 218° zeigte. Eine Mischung dieses Produktes mit 1, 2, 3-Trimethylencarbonsäure, die auf anderem Wege erhalten worden war, schmolz bei 219—220° und war somit kein Zweifel mehr über die Identität beider Produkte möglich.

Die Analyse bestätigte denn auch die erwartete Zusammensetzung mit folgenden Zahlen:

0,1196 g Subst. gaben 0,1801 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_6O_6$:		Gefunden:
C =	41,38 %	41,07 %
H =	3,45 -	3,58 -
O =	55,17 -	
	100,00 %	

Endlich wurde aus der noch übrig bleibenden Säure durch Lösen in Methylalkohol und Einleiten trockenen Salzsäuregases der wohlbekannte Trimethylester[2]) hergestellt, der nach dem Abdunsten des Al-

[1]) Annalen 284, 220.
[2]) Buchner, Ber. 21, 2641.

kohols mit Äther aufgenommen, mit Soda und Wasser gewaschen und über Chlorkalium getrocknet wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde nach dem Abdampfen des Äthers der Trimethylester gewonnen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde zu 57° gefunden, während der reine, von Buchner beschriebene Ester bei 59° schmilzt. Eine weitere Reinigung war in Anbetracht der spärlichen Menge übriggebliebenen Materials nicht möglich und durfte bei so weitgehender Übereinstimmung der Eigenschaften sowohl der Säure als des Esters ein Irrtum als ausgeschlossen betrachtet werden.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. E. Buchner, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit entstand, für seine liebenswürdige Teilnahme und stetige Unterstützung an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.